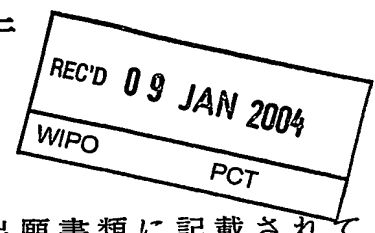


15 JUN 2005

PCT/JP 03/16017

15.12.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 2 月 1 6 日
Date of Application: .

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 6 4 2 7 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 6 4 2 7 4]

出 願 人 昭 和 電 工 株 式 会 社
Applicant(s):

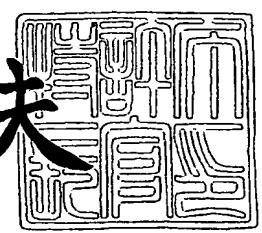
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



2 0 0 3 年 1 0 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 0 0 7 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 SDP4390

【提出日】 平成14年12月16日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G02B 5/20

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社
研究開発センター

【氏名】 上條 正直

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社
研究開発センター

【氏名】 大西 美奈

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 番 1 号 昭和電工株式会社
研究開発センター

【氏名】 鎌田 博稔

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

【識別番号】 100081086

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町二丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビ
ル 7 階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 大家 邦久

【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】

【識別番号】 100117732

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビ
ル 7 階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 小澤 信彦

【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】

【識別番号】 100121050

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口第 2 ビ
ル 7 階 大家特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 林 篤史

【電話番号】 03(3669)7714

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043731

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0213106

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 カラーフィルターブラックマトリックスレジスト組成物及びその組成物に用いる感光性組成物

【特許請求の範囲】

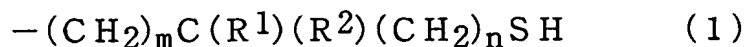
【請求項 1】 (A) カルボキシル基を有するバインダー樹脂、(B) エチレン性不飽和基を有する化合物、(C) 光重合開始剤、(D) メルカプト基に対して α 位及び/または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を 2 個以上有するチオール化合物、及び (E) 有機溶剤を含有することを特徴とするカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【請求項 2】 前記チオール化合物 (D) の置換基の少なくとも一つがアルキル基である請求項 1 記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【請求項 3】 前記チオール化合物 (D) のアルキル基が炭素数 1～10 の直鎖または分岐のアルキル基である請求項 2 記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【請求項 4】 前記チオール化合物 (D) のメルカプト基含有基が、下記式 (1)

【化 1】

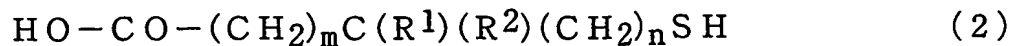


(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子またはアルキル基を表し、その少なくとも一方はアルキル基であり、 m は 0 または 1～2 の整数、 n は 0 または 1 である。)

で示されるものである請求項 1 に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【請求項 5】 前記チオール化合物 (D) が、下記式 (2)

【化 2】



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子またはアルキル基を表し、その少なくとも一方はアルキル基であり、 m は 0 または 1～2 の整数、 n は 0 または 1 である。)

ある。)

で示されるメルカプト基含有カルボン酸と多官能アルコール類とのエステルである請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【請求項 6】 前記多官能アルコール類が、アルキレングリコール（但し、アルキレン基の炭素数は 2 ～ 10 で枝分かれしていてもよい。）、ジエチレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトールから選ばれる化合物の 1 種または 2 種以上である請求項 5 に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【請求項 7】 前記多官能アルコールが、水酸基を有する高分子重合体である請求項 5 に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

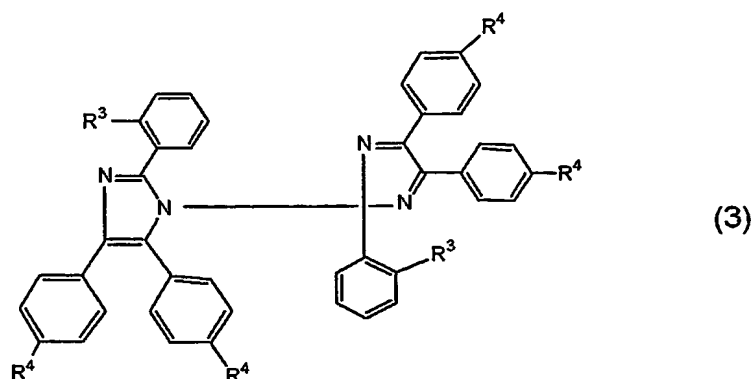
【請求項 8】 前記カルボキシル基を有するバインダー樹脂（A）が、さらにエチレン性不飽和基を有する請求項 1 に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【請求項 9】 前記カルボキシル基を有するバインダー樹脂（A）が、アクリル系共重合体である請求項 8 に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【請求項 10】 前記光重合開始剤（C）が、ヘキサアリールビイミダゾール化合物及び／またはアミノアセトフェノン化合物を含有する請求項 1 に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【請求項 11】 前記ヘキサアリールビイミダゾール化合物が、下記式（3）

【化 3】



(式中、 R^3 はハロゲン原子を示し、 R^4 は置換基を有してもよい炭素数1～4のアルキル基、または置換基を有してもよいアルコキシ基を表す。)で示されるものである請求項10記載のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【請求項12】 前記光重合開始剤(C)が、増感剤として、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、及びケトクマリン系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物を含有する請求項1に記載のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【請求項13】 有機溶剤(E)を除いた各成分が、前記各成分の総量に対し以下の比率で含有されている請求項1に記載のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物：

- | | |
|--|-----------|
| (A) カルボキシル基を有するバインダー樹脂 | 30～70質量%、 |
| (B) エチレン性不飽和基を有する化合物 | 5～40質量%、 |
| (C) 光重合開始剤 | 3～30質量%、 |
| (D) メルカプト基に対して α 位及び/または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を2個以上有するチオール化合物 | 3～30質量%。 |

【請求項14】 請求項1乃至13のいずれかに記載のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物と、黒色系顔料(F)とを含有することを特徴とするカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組成物。

【請求項15】 前記黒色系顔料(F)が、カーボンブラックを含有するものである請求項14に記載のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組

成物。

【請求項 16】 有機溶剤 (E) を除いた各成分が、前記各成分の総量に対し以下の比率で含有されている請求項 14 に記載のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組成物：

- | | |
|--|------------|
| (A) カルボキシル基を有するバインダー樹脂 | 10～30 質量%、 |
| (B) エチレン性不飽和基を有する化合物 | 2～20 質量%、 |
| (C) 光重合開始剤 | 2～15 質量%、 |
| (D) メルカプト基に対して α 位及び／または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を 2 個以上有するチオール化合物 | 2～15 質量%、 |
| (F) 黒色系顔料 | 40～70 質量%。 |

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分岐多官能チオール化合物を含む、高感度と保存安定性とを両立できるカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物、及びそれを用いたカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

感光性組成物は、印刷版やカラーブルーフ、カラーフィルター、ソルダーレジスト、光硬化インクなどさまざまな方面で用いられている。特に近年、これらの用途を含め環境問題、省エネルギー、作業安全性、生産コスト等の観点から光硬化の最たる特徴である常温・即乾・無溶剤等が注目され、数多く研究、開発が進められている。

【0003】

このうち、カラーテレビ、液晶表示素子、固体撮像素子、カメラ等に使用されるカラーフィルターの開発では、生産性の向上や高精細化を目的としてカラーフィルター用顔料分散型レジストの検討が進められている。カラーフィルターとは、赤 (R)、緑 (G)、青 (B) 等の 3 種以上の異なる色相のパターンが数 μm

の精度で形成されたものであり、通常、かかる色相パターンの間にはコントラスト向上のために格子状の遮光性のブラックマトリックスが配置されている。かかるカラーフィルターの用途において感光性組成物に対する要求は高まっており、より低いエネルギーで硬化するもの、より早く硬化するもの、より精細なパターンを形成できるもの、より深い硬化深度を持つもの、より保存性能の高いものが求められている。

【0004】

感光性組成物は、主に光重合開始剤と、重合反応により硬化するエチレン性不飽和結合を有する化合物および各種添加物とから構成され、用途に応じて様々な種類のものが用いられる。

【0005】

光重合開始剤はその感光波長や重合開始特性により選択され、エチレン性不飽和結合を有する化合物や添加物は、重合性や求める硬化物の物性により選ばれ、これらを組み合わせて使用される。しかしエチレン性不飽和結合を有する化合物や添加物によっては、(1)光重合開始に十分なエネルギーが得られない問題、(2)保存安定性が得られない問題、(3)求める硬化物の厚さのために照射光が深部まで達することができず、硬化不足となる問題、(4)感光性組成物が大気に接している部分で発生する酸素阻害の問題などが生じている。

【0006】

これらの問題に対して、例えば、より大きなエネルギーの照射や過剰量の光重合開始剤の添加、酸素遮断膜の設置で回避するなど種々の工夫がなされているが、省エネルギーや生産コストの低減のためにも、より光硬化性や保存安定性にすぐれた感光性組成物が求められている。

【0007】

特に、カラーフィルターの製造で使用されるブラックマトリックスレジストは、高感度で現像性に優れ、かつ保存安定性に優れたものが求められる。すなわち、カラーフィルターは、通常、ガラスやプラスチックシート等の透明基板の表面に黒色のマトリックス（ブラックマトリックス）を形成し、続いて、赤（R）、緑（G）、青（B）等の3種以上の異なる色相のパターンを数 μm の精度で形成

することにより製造されている。

【0008】

従来、ブラックマトリックスには、遮光性の顔料を分散させた顔料分散法感光性組成物が使用されているが、近年、より色コントラストの優れたカラーフィルターが望まれ、顔料の高濃度化が求められている。しかしながら、顔料の高濃度化は、感度及び現像性の低下を招くことから、感光性組成物の現像性を改良するため多官能チオール化合物を使用することが提案されている。しかしながら、これまで提案されてきた多官能チオール化合物を用いたものは、保存安定性が劣るという欠点があった。例えば、ブラックマトリックス形成に適したカラーフィルター用光重合性組成物において多官能チオール化合物を用いることに関しては、特許文献1～3に多官能チオールならびにビイミダゾール化合物、チタノセン化合物、トリアジン化合物およびオキサゾール化合物から選ばれる開始剤を含む光重合性組成物が開示されており、特許文献4には増感剤と有機ホウ素錯体とメルカプト基を有する化合物を含む光重合開始剤が開示されているが、かかる多官能チオールにより高感度化を達成しようとするると保存安定性が犠牲になるという問題があった。

従って、高感度で現像性に優れ、さらに保存安定性に優れたカラーフィルター用ブラックマトリックスレジスト及びそれに用いる感光性組成物の開発が求められている。

【0009】

【特許文献1】

特開平10-253815号公報

【特許文献2】

特開平10-253816号公報

【特許文献3】

特開平10-253817号公報

【特許文献4】

特開2000-249822号公報

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高感度でかつ保存安定性に優れたカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物及びそれを用いたカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組成物を提供することを課題とする。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、メルカプト基に対して α 位及び／または β 位の炭素原子が置換基を有する構造、より具体的にはメルカプト基に対して α 位および／または β 位の炭素で分岐した構造を有するチオール化合物、すなわち、メルカプト基に対して α 位および／または β 位の炭素が水素原子以外との結合を3つ以上有している枝分かれ構造を2個以上有する分岐多官能チオール化合物を感光性組成物に用いることにより、上記課題を解決し得ることを見だし、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、下記の1～13のカラーフィルタマトリックスレジスト用感光性組成物および14～16のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組成物に関する。

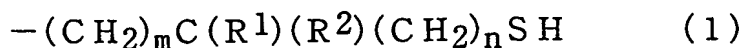
【0012】

1. (A) カルボキシル基を有するバインダー樹脂、(B) エチレン性不飽和基を有する化合物、(C) 光重合開始剤、(D) メルカプト基に対して α 位及び／または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を2個以上有するチオール化合物、及び(E) 有機溶剤を含有することを特徴とするカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。
2. 前記チオール化合物(D)の置換基の少なくとも一つがアルキル基である前記1記載のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。
3. 前記チオール化合物(D)のアルキル基が炭素数1～10の直鎖または分岐のアルキル基である前記2記載のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【0013】

4. 前記チオール化合物(D)のメルカプト基含有基が、下記式(1)

【化4】

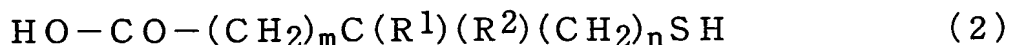


(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子またはアルキル基を表し、その少なくとも一方はアルキル基であり、 m は0または1～2の整数、 n は0または1である。)

で示されるものである、前記に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

5. 前記チオール化合物 (D) が、下記式 (2)

【化5】



(式中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子またはアルキル基を表し、その少なくとも一方はアルキル基であり、 m は0または1～2の整数、 n は0または1である。)

で示されるメルカプト基含有カルボン酸と多官能アルコール類とのエステルである前記1乃至4のいずれかに記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【0014】

6. 前記多官能アルコール類が、アルキレングリコール (但し、アルキルレン基の炭素数は2～10で枝分かれています。)、ジエチレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびジペンタエリスリトールから選ばれる化合物の1種または2種以上である前記5に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

7. 前記多官能アルコールが、水酸基を有する高分子重合体である前記5に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

8. 前記カルボキシル基を有するバインダー樹脂 (A) が、さらにエチレン性不飽和基を有する前記に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

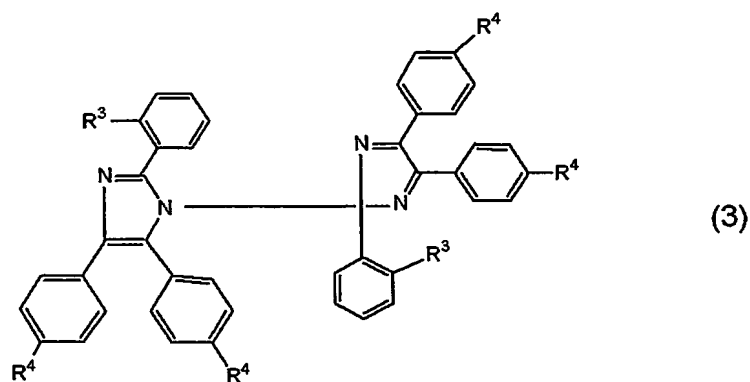
【0015】

9. 前記カルボキシル基を有するバインダー樹脂 (A) が、アクリル系共重合体である前記 8 記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

10. 前記光重合開始剤 (C) が、ヘキサアリールビイミダゾール化合物及び／またはアミノアセトフェノン化合物を含有する前記に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

11. 前記ヘキサアリールビイミダゾール化合物が、下記式 (3)

【化 6】



(式中、 R^3 はハロゲン原子を示し、 R^4 は置換基を有してもよい炭素数 1～4 のアルキル基、または置換基を有してもよいアルコキシ基を表す。) で示されるものである前記 10 記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

【0016】

12. 前記光重合開始剤 (C) が、増感剤として、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、及びケトマリン系化合物からなる群から選択される 1 種以上の化合物を含有する前記 1 に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物。

13. 有機溶剤 (E) を除いた各成分が、前記各成分の総量に対し以下の比率で含有されている前記に記載のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト用感光性組成物：

- | | |
|------------------------|------------|
| (A) カルボキシル基を有するバインダー樹脂 | 30～70 質量%、 |
| (B) エチレン性不飽和基を有する化合物 | 5～40 質量%、 |

(C) 光重合開始剤 3～30質量%、

(D) メルカプト基に対して α 位及び/または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を2個以上有するチオール化合物 3～30質量%。

【0017】

14. 前記1乃至13のいずれかに記載のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物と、黒色系顔料(F)とを含有することを特徴とするカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組成物。

15. 前記黒色系顔料(F)が、カーボンブラックを含有するものである前記14に記載のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組成物。

16. 有機溶剤(E)を除いた各成分が、前記各成分の総量に対し以下の比率で含有されている前記14に記載のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組成物:

(A) カルボキシル基を有するバインダー樹脂 10～30質量%、

(B) エチレン性不飽和基を有する化合物 2～20質量%、

(C) 光重合開始剤 2～15質量%、

(D) メルカプト基に対して α 位及び/または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を2個以上有するチオール化合物 2～15質量%、

(F) 黒色系顔料 40～70質量%。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

本発明のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物(以下、単に「感光性組成物」という場合がある。)は、(A)カルボキシル基を有するバインダー樹脂、(B)エチレン性不飽和基を有する化合物、(C)光重合開始剤、(D)メルカプト基に対して α 位及び/または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を2個以上有するチオール化合物、及び(E)有機溶剤を含有することを特徴とする。

また、本発明のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組成物(以下、単に「レジスト組成物」という場合がある。)は、上述した本発明の感光性組

成物に、さらに黒色系顔料（F）を配合したものである。

【0019】

（1）カルボキシル基を有するバインダー樹脂（A）

本発明に用いられるバインダー樹脂（A）は、側鎖にカルボキシル基を有するものであり、主にレジストの皮膜強度、耐熱性、基板接着性、アルカリ水溶液への溶解性（アルカリ現像性）等の諸特性を決定する成分である。

具体的には、カルボキシル基を有するアクリル系共重合体（AP）、カルボキシル基を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂（EA）等が挙げられる。これらアクリル共重合体、及びエポキシアクリレート樹脂は、2種以上混合して使用してもよい。

これらの中で特に好ましいものは、側鎖にカルボキシル基を有するとともに、さらに側鎖にエチレン性不飽和基を有するものであり、具体的には上記アクリル系共重合体（AP）である。

【0020】

（i）カルボキシル基を有するアクリル共重合体（AP）

カルボキシル基を有するアクリル共重合体は、（a）カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体、（b）前記（a）以外のエチレン性不飽和単量体を共重合して得られる。

【0021】

カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体（a）は、アクリル系共重合体にアルカリ現像性を付与する目的で使用される。カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体の具体例としては、（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、（メタ）アクリル酸ダイマー、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸等が例示される。

【0022】

なお、ここで「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸及びメタクリル酸の両者を含む意味に用い、用語「（メタ）アクリロイル」なる語はアクリロイル及びメタクリロイルの両者を含む意味に用いる。

【0023】

前記 (a) 以外のエチレン性不飽和単量体 (b) は、皮膜の強度、顔料分散性をコントロールする目的で使用される。その具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、(o, m, p-) ヒドロキシスチレン、酢酸ビニル等のビニル化合物、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、tert-ブチル (メタ) アクリレート、n-ヘキシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロニトリル、グリシジル (メタ) アクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル (メタ) アクリレート、パーフルオロオクチルエチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリレート類、

(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-エチル (メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル (メタ) アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N- (メタ) アクリロイルモルホリン等のアミド基を有する化合物が挙げられる。

【0024】

さらに、上記モノマーを共重合して得られるアクリル共重合体の側鎖の一部のカルボキシル基に対し、グリシジル (メタ) アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、4- (2, 3-エポキシプロピル)

ブチル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等の1分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物のエポキシ基を反応させたり、アクリル共重合体の一部もしくは全部の水酸基に対し、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートのような1分子中にイソシアネート基とエチレン性不飽和基を有する化合物のイソシアネート基を反応させて得られる側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル共重合体も使用することができる。

【0025】

カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体（a）と前記（a）以外のエチレン性不飽和単量体（b）の共重合比率は、好ましくは質量比で5：95～40：60、より好ましくは10：90～50：50である。（a）の共重合比率が5未満になるとアルカリ現像性が低下し、パターンを形成することが困難となる。また（a）の共重合比率が60を越えると光硬化部のアルカリ現像も進みやすくなり、パターンの線幅を一定に保つのが難しくなる。

【0026】

カルボキシル基を有するアクリル共重合体（AP）の好ましい分子量は、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量で1,000～500,000の範囲であり、好ましくは3,000～200,000である。1,000未満では硬化後の皮膜強度が著しく低下する。一方500,000を越えるとアルカリ現像性が著しく低下する。

【0027】

(ii)カルボキシル基を有するエポキシ（メタ）アクリレート化合物（EA）

本発明で用いるカルボキシル基を有するエポキシ（メタ）アクリレート化合物としては、特に限定されるものではないが、エポキシ化合物と不飽和基含有モノカルボン酸との反応物を酸無水物と反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレート化合物が適している。

【0028】

エポキシ化合物としては、特に限定されるものではないが、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、または脂肪族エポキシ化合物などのエポキシ化合物が挙げら

れる。これらは単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0029】

不飽和基含有モノカルボン酸としては、例えば（メタ）アクリル酸、
2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、
2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、
（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、
（メタ）アクリル酸ダイマー、 β -フルフリルアクリル酸、
 β -スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸等が挙げられ
る。また、水酸基含有アクリレートと飽和あるいは不飽和二塩基酸無水物との反
応生成物である半エステル化合物、不飽和基含有モノグリシジルエーテルと飽和
あるいは不飽和二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物も挙げら
れる。これら不飽和基含有モノカルボン酸は、単独で使用してもよいし、二種以
上を併用してもよい。

【0030】

酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フ
タル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサ
ヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエ
ンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無
水フタル酸等の二塩基性酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、
ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物、
5-（2，5-ジオキソテトラヒドロフリル）-3-メチル-3-シクロヘキセ
ン-1，2-ジカルボン酸無水物、エンドビスシクロ-[2，2，1]-ヘプト-
5-エン-2，3-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体等
が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0031】

このようにして得られるカルボキシル基を有するエポキシ（メタ）アクリレー
ト化合物（EA）の分子量は特に制限されないが、GPCによるポリスチレン換
算の重量平均分子量が1,000~40,000、より好ましくは2,000~5,000である。

【0032】

また、前記エポキシ（メタ）アクリレート化合物の酸価（固形分酸価を意味する。J I S K 0 0 7 0 に従い測定。以下同様）は 10 mg KOH/g 以上であることが好ましく、 $45 \text{ mg KOH/g} \sim 160 \text{ mg KOH/g}$ の範囲にあることがより好ましく、さらに $50 \text{ mg KOH/g} \sim 140 \text{ mg KOH/g}$ の範囲がアルカリ溶解性と硬化膜の耐アルカリ性のバランスが良く、とりわけ好ましい。酸価が 10 mg KOH/g より小さい場合にはアルカリ溶解性が悪くなり、逆に大きすぎると、感光性組成物の構成成分の組み合わせによっては硬化膜の耐アルカリ性等の特性を下げる要因となる場合がある。

【0033】

(2) エチレン性不飽和基を有する化合物 (B)

本発明の感光性組成物に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物 (B) は、上述したバインダー樹脂 (A) 以外のものであり、感光性組成物の光感度を調整したり、硬化物としたときの耐熱性、可撓性などの物性を調整する目的で使用するものである。好ましくは（メタ）アクリル酸エステルを使用する。

【0034】

具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；

シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリレート；

ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェニルカルビトール（メタ）アクリレート、ノニルフェニル（メタ）アクリレート、ノニルフェニルカルビトール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシ（メタ）アク

リレート等の芳香族(メタ)アクリレート;

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、またはグリセロールジ(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート;

2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有する(メタ)アクリレート;

メタクリロキシエチルフォスフェート、ビス・メタクリロキシエチルフォスフェート、メタクリロオキシエチルフェニールアシッドホスフェート等のリン原子を有するメタクリレート;

エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ビス・グリシジル(メタ)アクリレート等のジ(メタ)アクリレート;

トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のポリ(メタ)アクリレート;

ビスフェノールSのエチレンオキシド4モル付加ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド4モル付加ジ(メタ)アクリレート、脂肪酸変性ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド3モル付加トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド6モル付加トリ(メタ)アクリレート等の変性ポリオ

ールポリ (メタ) アクリレート;

ビス (アクリロイルオキシエチル) モノヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、 ϵ -カプロラクトン付加トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート等のイソシアヌル酸骨格を有するポリアクリレート;

α , ω -ジアクリロイル (ビスエチレングリコール) -フタレート、 α , ω -テトラアクリロイル (ビストリメチロールプロパン) -テトラヒドロフタレート等のポリエステルアクリレート;

グリシジル (メタ) アクリレート; アリル (メタ) アクリレート; ω -ヒドロキシヘキサノイルオキシエチル (メタ) アクリレート; ポリカプロラクトン (メタ) アクリレート;

(メタ) アクリロイルオキシエチルフタレート; (メタ) アクリロイルオキシエチルサクシネート;

2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート; フェノキシエチルアクリレート等が挙げられる。

【0035】

また、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルミアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニル化合物、ポリエステル (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリレート等もエチレン性不飽和基を有する化合物として好適に用いることができる。

【0036】

これらのうち好ましいものとしては、光感度が高くなることから、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等のポリ (メタ) アクリレートが挙げられる。

【0037】

バインダー樹脂 (A) とエチレン性不飽和基を有する化合物 (B) との配合比は、質量比で (A) : (B) = 95 : 5 ~ 50 : 50、好ましくは 90 : 10 ~ 60 : 40、さらに好ましくは 85 : 15 ~ 70 : 30 である。バインダー樹脂

の配合量が95質量%を超えると光感度が低化し、バインダー樹脂の配合量が50質量%未満になるとパターンの線幅が太りやすくなるので好ましくない。

【0038】

(3) 光重合開始剤 (C)

光重合開始剤 (C) としては、通常の光重合開始剤に用いられる成分 (例えばラジカル発生剤、増感剤など) を使用することができる。

本発明において光重合開始剤 (C) とは、通常の光重合開始剤、増感剤等を含む光重合を開始させる一連の化合物を含む組成物を意味する。したがって、1つの化学物質だけであってもよいし、複数の化学物質を合わせたものであってもよい。

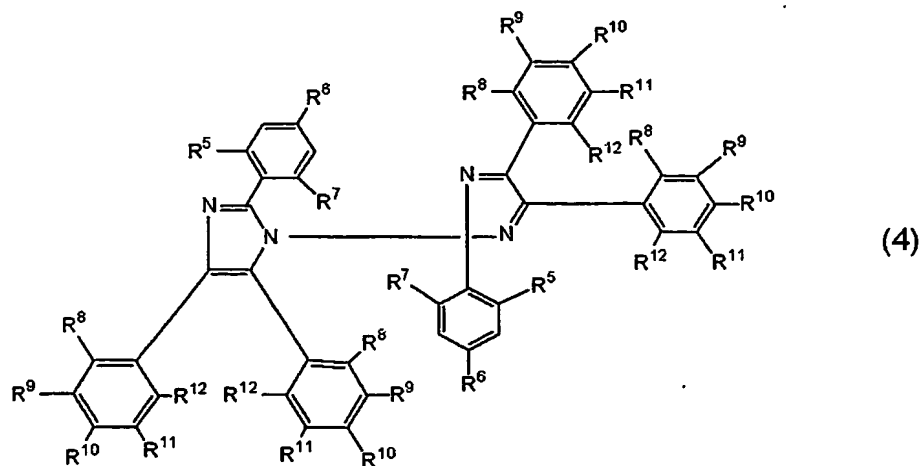
このような成分には、例えばラジカル発生剤として作用するペイミダゾール系化合物及び／またはアセトフェノン系化合物が含まれる。また、主として増感剤として作用するベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、及びケトクマリン系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物が含まれる。これらの成分は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0039】

(i) ペイミダゾール系化合物及び／またはアセトフェノン系化合物

本発明に用いられるペイミダゾール系化合物としては、通常の光重合開始剤に用いられる一般的なものであればいずれも使用可能であるが、好ましくはヘキサアリールペイミダゾール化合物、より好ましくは下記式 (4) で示される構造を有するヘキサアリールペイミダゾール化合物が挙げられる。

【化 7】



【0040】

上記式(4)中、R⁵、R⁶、R⁷は、それぞれ独立してハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を表し、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアルコキシ基を表す。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられる。

【0041】

アルキル基としては、好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～3の直鎖状または分岐状ものが挙げられる。具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が例示される。これらはアルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0042】

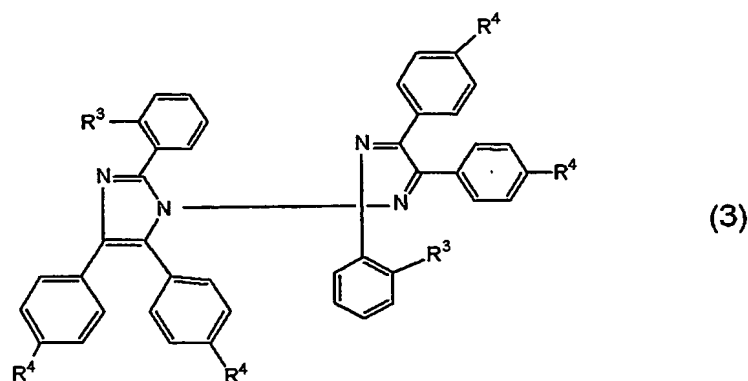
アルコキシ基としては、好ましくは炭素数1～6、より好ましくは炭素数1～3の直鎖状または分岐状ものが挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチロキシ基、n-ヘキシロキシ基等が例示される。これらはアルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。

【0043】

このようなヘキサアリアルバイミダゾール化合物として、特に好ましくは、下

記式(3)で示される構造を有するものが挙げられる。

【化8】



【0044】

式(3)中、 R^3 はハロゲン原子を表し、 R^4 は置換基を有してもよい炭素数1～4のアルキル基、または置換基を有してもよいアルコキシ基を表す。 R^4 のアルキル基及びアルコキシ基については、上述した式(4)における $R^8 \sim R^{12}$ について挙げたものと同様のもの(但し、炭素数は1～4)が挙げられるが、特に好ましくはメチル基またはメトキシ基である。ハロゲン原子としては特に塩素原子が好ましい。

【0045】

本発明で用いられるアセトフェノン系化合物としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物及びアミノアセトフェノン化合物を例示することができる。これらのうち、光感度の点より、特にアミノアセトフェノン系化合物が好ましく用いられる。

【0046】

ヒドロキシアセトフェノン化合物としては、 α -ヒドロキシアセトフェノン類、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルブタン-1-オン、1-(4-メチルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ブチルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン

、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-オクチルフェニル)プロパン-1-オン、
1-(4-ドデシルフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、
1-(4-メトキシフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、
1-(4-メチルチオフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、
1-(4-クロロフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、
1-(4-ブromoフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、
2-ヒドロキシ-1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、
1-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、
1-(4-カルボエトキシフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、
2-ヒドロキシ-1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル)-2-メチルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

【0047】

アミノアセトフェノン化合物としては、 α -アミノアセトフェノン類、例えば、
2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、
2-ジエチルアミノ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、
2-メチル-2-モルホリノ-1-フェニルプロパン-1-オン、
2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-(4-メチルフェニル)プロパン-1-オン、
2-ジメチルアミノ-1-(4-エチルフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、
2-ジメチルアミノ-1-(4-イソプロピルフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、
1-(4-ブチルフェニル)-2-ジメチルアミノ-2-メチルプロパン-1-

オン、

2-ジメチルアミノ-1-(4-メトキシフェニル)-2-メチルプロパン-1-オン、

2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-[(4-メチルチオ)フェニル]プロパン-1-オン、

2-メチル-1-[(4-メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、

2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、

2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ジメチルアミノフェニル)-ブタン-1-オンなどが挙げられる。

【0048】

(ii)増感剤

本発明においては、通常の光重合開始剤に用いられる一般的な増感剤を使用することができるが、より感度を上げるために、好ましくはベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、及びケトクマリン系化合物からなる群から選択される1種以上の化合物が用いられる。

【0049】

具体的には、ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物、

チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン系化合物、

3-アセチルクマリン、3-アセチル-7-ジエチルアミノクマリン、
3-ベンゾイルクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、
3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3, 3'-カルボニルビスクマリン

、3, 3'-カルボニルビス (7-メトキシクマリン)、3, 3'-カルボニルビス (5, 7-ジメトキシクマリン) 等のケトクマリン系化合物を使用することができる。これらは1種または2種以上を混合して用いてもよい。

【0050】

光重合開始剤中の上記増感剤の配合割合は特に限定されないが、好ましくは、光重合開始剤の総量中5～40質量%、より好ましくは10～30質量%である。これら増感剤の配合割合が少なすぎると感度が低下し、多すぎるとレジスト底部までの光透過を阻害するので、レジスト断面の形状が逆台形状となり、解像精度が低下するため好ましくない。

【0051】

本発明で用いられる光重合開始剤のその他の成分として、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルメチルケタール、 α -ハロゲノアセトフェノン類、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、アンスラキノン、フェナンスレンキノン、カンファキノニソフタロフェノン、アシルフォスフィンオキサイド、 α -アシルオキシムエステル、ベンジル、カンファキノン等の化合物のほか、特開平2000-249822号記載の有機ホウ素塩系化合物も用いることができる。

【0052】

(4) メルカプト基に対して α 位及び/または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を2個以上有するチオール化合物 (D)

本発明で用いられるチオール化合物 (D) は、メルカプト基に対して α 位及び/または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を2個以上有するものである。ここで、前記置換基の少なくとも一つはアルキル基であることが好ましい。

【0053】

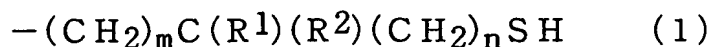
すなわち、好ましくは、メルカプト基に対して α 位および/または β 位の炭素で分岐した構造を有する分岐チオール化合物、あるいはメルカプト基の α 位および/または β 位の炭素が水素原子以外の原子3つ以上と結合している、いわゆる枝分かれした構造を有する分岐チオール化合物であり、例えば、メルカプト基に

対して α 位および β 位の主鎖以外の置換基の少なくとも一つがアルキル基であるチオール化合物である。ここで、主鎖とは、メルカプト基を含む水素原子以外の原子で構成される最も長鎖の構造を表す。

その中で特に、前記メルカプト基含有基が下記式 (1) で表されるチオール化合物が好ましい。

【0054】

【化9】



式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子またはアルキル基を表し、その少なくとも一方はアルキル基である。すなわち、 R^1 及び R^2 がともに水素原子となることはない。なお、 R^1 及び R^2 がともにアルキル基の場合は、両者は同じであっても異なってもよい。また、 m は 0 または 1 ~ 2 の整数、 n は 0 または 1 の整数を表す。

【0055】

前記アルキル基 (上記式 (1) においては、 R^1 または R^2) は、炭素数 1 ~ 3 の直鎖または分岐のアルキル基であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、*iso*-プロピル基等が挙げられ、より好ましくはメチル基またはエチル基である。

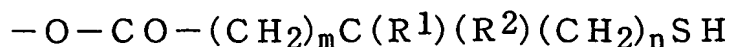
【0056】

なお、本発明のチオール化合物 (D) は、上述したメルカプト基含有基を 2 個以上有する多官能チオール化合物である。このように、多官能であることにより、単官能化合物と比較して、より高感度とすることが可能である。

さらに、上記一般式 (1) で示されるメルカプト基含有基は、以下に示す式で表されるように、カルボン酸誘導体構造となっているものがより好ましい。ここで、 R^1 、 R^2 、 m 及び n は上記式 (1) におけるものと同様である。

【0057】

【化10】

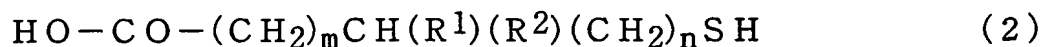


【0058】

前記チオール化合物 (D) は、さらに、下記式 (2) で示されるメルカプト基含有カルボン酸とアルコール類とのエステルであるものが好ましい。

【0059】

【化11】



ここで、上記式 (2) 中、 R^1 及び R^2 は各々独立して水素原子またはアルキル基を表し、その少なくとも一方はアルキル基である。 m は 0 または 1~2 の整数、 n は 0 または 1 の整数を表す。アルキル基の具体例としては、上述した式 (1) におけるものと同様である。

【0060】

また、本発明のチオール化合物 (D) は、多官能チオール化合物であるので、式 (2) の化合物とエステル化反応させるアルコール類としては、多官能アルコールがより望ましい。多官能アルコールとしては、アルキレングリコール (但し、アルキレン基の炭素数は 2~10 が好ましく、その炭素鎖は枝分かれていてもよい。)、ジエチレングリコール、グリセリン、ジプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水酸基を有する高分子重合体などが例示できる。

【0061】

水酸基を有する高分子重合体としては、好ましくは水酸基を有するアクリル共重合体が挙げられる。水酸基を有する高分子重合体の GPC によるポリスチレン換算の重量平均分子量は特に限定されないが、好ましくは 1,000~50,000 である。

【0062】

上記式 (2) のメルカプト基含有カルボン酸としては、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプト酪酸、2-メルカプト酪酸、2-メルカプトイソ酪酸、4-メルカプト吉草酸、3-メルカプト吉草酸が例示できる。

【0063】

本発明の上記式 (1) の構造を有するチオール化合物の具体例として以下の化合物を挙げることができる。

炭化水素ジチオールとして、2、5-ヘキサンジチオール、2，9-デカンジチオール、1，4-ビス（1-メルカプトエチル）ベンゼン等を例示することができる。

エステル結合構造を含む化合物として、フタル酸ジ（1-メルカプトエチルエステル）、フタル酸ジ（2-メルカプトプロピルエステル）、フタル酸ジ（3-メルカプトブチルエステル）、フタル酸ジ（3-メルカプトイソブチルエステル）などが例示できる。

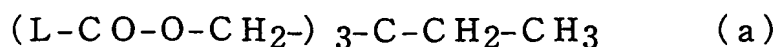
【0064】

好ましくは、エチレングリコールビス（2-メルカプトプロピオネート）、ジエチレングリコールビス（2-メルカプトプロピオネート）、1，2-プロピレングリコールビス（2-メルカプトプロピオネート）、1，2-ブタンジオールビス（2-メルカプトプロピオネート）1，3-ブタンジオールビス（2-メルカプトプロピオネート）、1，4-ブタンジオールビス（2-メルカプトプロピオネート）、1，8-オクタンジオールビス（2-メルカプトプロピオネート）、トリメチロールプロパントリス（2-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（2-メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（2-メルカプトプロピオネート）、エチレングリコールビス（3-メルカプトブチレート）、ジエチレングリコールビス（3-メルカプトブチレート）、1，2-プロピレングリコールビス（3-メルカプトブチレート）、1，2-ブタンジオールビス（3-メルカプトブチレート）、1，3-ブタンジオールビス（3-メルカプトブチレート）、1，4-ブタンジオールビス（3-メルカプトブチレート）、1，8-オクタンジオールビス（3-メルカプトブチレート）、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトブチレート）、エチレングリコールビス（2-メルカプトイソブチレート）、

ジエチレングリコールビス (2-メルカプトイソブチレート)、
1, 2-プロピレングリコール (2-メルカプトイソブチレート)、
1, 2-ブタンジオールビス (2-メルカプトイソブチレート)、
1, 3-ブタンジオールビス (2-メルカプトイソブチレート)、
1, 4-ブタンジオールビス (2-メルカプトイソブチレート)、
1, 8-オクタンジオールビス (2-メルカプトイソブチレート)、
トリメチロールプロパントリス (2-メルカプトイソブチレート)、
ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトイソブチレート)、
ジペンタエリスリトールヘキサキス (2-メルカプトイソブチレート)、
エチレングリコールビス (4-メルカプトバレレート)、
ジエチレングリコールビス (4-メルカプトバレレート)、
1, 2-プロピレングリコール (4-メルカプトバレレート)、
1, 2-ブタンジオールビス (4-メルカプトバレレート)、
1, 3-ブタンジオールビス (4-メルカプトバレレート) 1, 4-ブタンジオールビス (4-メルカプトバレレート)、
1, 8-オクタンジオールビス (4-メルカプトバレレート)、
トリメチロールプロパントリス (4-メルカプトバレレート)、
ペンタエリスリトールテトラキス (4-メルカプトバレレート)、
ジペンタエリスリトールヘキサキス (4-メルカプトバレレート) が挙げられる。
。

【0065】

チオール化合物 (D) として、好ましくは、以下の式 (a) に示すチオール化合物 (a) を挙げることができる。

【0066】**【化12】****【0067】**

式 (a) 中、L は前記式 (1) で示されるメルカプト基含有基である。すなわち、チオール化合物 (a) は、原料の多官能アルコールとしてトリメチロールプ

ロパンを用いた、メルカプト基含有基を3個有するものである。なお、チオール化合物(a)のさらに好ましいものとして、メルカプト基が2級のもの(a-1)と、メルカプト基が3級のもの(a-2)を挙げることができる。

【0068】

a-1:原料の多官能アルコールとしてトリメチロールプロパンを用い、メルカプト基が2級であるチオール化合物

このチオール化合物は、上記一般式(a)で示されるチオール化合物であって、L(前記式(1)で表されるメルカプト基含有基)における R^1 及び R^2 のいずれか一方が水素原子であるものである。かかるチオール化合物a-1の好ましい具体例としては、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)(TPMB)が挙げられる。

【0069】

a-2:原料の多官能アルコールとしてトリメチロールプロパンを用い、メルカプト基が3級であるチオール化合物

このチオール化合物は、上記式(a)で示されるチオール化合物であって、L(前記式(1)で表されるメルカプト基含有基)における R^1 及び R^2 がともにアルキル基であるものである。かかるチオール化合物a-2の好ましい具体例としては、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトイソブチレート)(TPMIB)が挙げられる。

【0070】

チオール化合物(D)の製造方法は特に限定されるものではないが、メルカプト基含有カルボン酸とアルコール類とのエステルについては、上述した式(2)で示されるメルカプト基含有カルボン酸とアルコール類とを常法に従って反応させてエステルを形成させることにより得ることができる。エステル反応の条件については特に制限はなく、従来公知の反応条件の中から適宜選択することができる。

【0071】

以上述べた特定の分岐多官能オール化合物を用いることにより、本発明においては高感度で保存安定性に優れた感光性組成物を得ることができる。これらのチ

オール化合物は単独もしくは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0072】

(5) 有機溶剤 (E)

本発明で用いられる有機溶剤は、本発明のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物を構成する前述の各成分を溶解、分散させるものであれば特に限定されないが、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、イソホロン、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これらは、単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0073】

本発明のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物は、これらの有機溶剤を用いて、固形分濃度が5～30質量%、好ましくは10～25質量%となるように調液するのが望ましい。

【0074】

(6) 黒色系顔料 (F)

本発明のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組成物に用いられる黒色系顔料 (F) としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック、赤色、緑色、青色の三色の有機顔料を混合して黒色顔料として用いることができる。これらの中でも、遮光率、画像特性の観点から特にカーボンブラックが好ましい。

【0075】

カーボンブラックの例としては、以下のようなカーボンブラックが挙げられる。

三菱化学社製: MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、MA230、#52、#50、#47、#45、#2700、#2650、#2200、#1000、#990、#900。

デグサ社製: Printex95、Printex90、Printex85、Printex75、Printex55、Printex45、Printex40、Printex30、Printex3、PrintexA、PrintexG、SpecialBlack4、SpecialBlack550、SpecialBlack350、SpecialBlack250、SpecialBlack100。

【0076】

キャボット社製: Monarch460、Monarch430、Monarch280、Monarch120、Monarch800、Monarch4630、REGAL99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、BLACKPEARLS480、PEARLS130。

コロンビヤン カーボン社製: Raven11、Raven15、Raven30、Raven35、Raven40、Raven410、Raven420、Raven450、Raven500、Raven780、Raven850、Raven890H、Raven1000、Raven1020、Raven1040、Raven1060、Raven1080、Raven1255。

上記のカーボンブラックは、他の黒色の無機、有機顔料と併用してもよい。

【0077】

(7) その他任意成分

本発明のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト組成物は、これら必須成分以外に顔料分散剤、密着向上剤、レベリング剤、現像改良剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤等を添加することができる。特に、本カラーフィルターブラック

マトリックスレジスト組成物では着色材料を微細に分散し、かつその分散状態を安定化させることが品質安定上重要なため、場合により顔料分散剤を配合するのが望ましい。

【0078】

顔料分散剤は顔料及びバインダー樹脂双方に親和性を有するものであり、ノニオン、カチオン、アニオン等の界面活性剤、高分子分散剤等が挙げられるが、中でも、高分子分散剤が好ましく、特に一級、二級、若しくは三級アミノ基、ピリジン、ピリミジン、ピラジン等の含窒素ヘテロ環等の塩基性官能基やアミド基、ウレタン基等の官能基を有する高分子分散剤が有利に使用される。

保存時の重合を防止する目的で添加される熱重合禁止剤の具体例としては、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、カテコール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、メトキノン等を挙げることが出来る。

【0079】

さらに目的に応じて、蛍光増白剤、界面活性剤、可塑剤、難燃剤、紫外線吸収剤、発泡剤、防かび剤、帯電防止剤、磁性体、導電材料、抗菌・殺菌材料、多孔質吸着体、香料等を添加してもよい。

【0080】

(8) 配合割合

本発明のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物中における各構成成分の配合割合は特に限定されないが、有機溶剤(E)を除く各成分の総量(固形分全量)に対する比率として、以下の通りとするのが好ましい。

【0081】

カルボキシル基を有するバインダー樹脂(A)は30～70質量%、好ましくは35～65質量%である。バインダー樹脂が少なすぎると基板との接着性が低下したり、光硬化部の耐アルカリ現像性が低下する欠点があり、多すぎると遮光性が低下する欠点がある。

エチレン性不飽和基を有する化合物(B)は5～40質量%、好ましくは10～30質量%である。エチレン性不飽和基を有する化合物が少なすぎると光感度が低下する欠点があり、多すぎるとレジストパターンがファットマスクの線幅より

太くなりやすい欠点がある。

【0082】

光重合開始剤 (C) は 3～30 質量%、好ましくは 5～20 質量%である。光重合開始剤が少なすぎると光感度が低下する欠点があり、多すぎるとレジストパターンがファトマスクの線幅より太くなる欠点がある。

メルカプト基に対して α 位及び/または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を 2 個以上有するチオール化合物 (D) は 3～30 質量%、好ましくは 5～20 質量%である。チオール化合物の割合が少なすぎると光感度が低下する欠点があり、多すぎるとレジストパターンがファトマスクの線幅より太くなる欠点がある。

【0083】

また、上記感光性組成物にさらに黒色系顔料 (F) が含有されている本発明のレジスト組成物においては、各構成成分の配合割合は、有機溶剤 (E) を除く各成分の総量 (固形分全量) に対する比率として、以下の通りとするのが好ましい。

【0084】

カルボキシル基を有するバインダー樹脂 (A) は 10～30 質量%、好ましくは 15～25 質量%である。バインダー樹脂が少なすぎると基板との接着性が低下する欠点があり、多すぎると遮光性が低下する欠点がある。

エチレン性不飽和基を有する化合物 (B) は 2～20 質量%、好ましくは 3～15 質量%である。エチレン性不飽和基を有する化合物が少なすぎると光感度が低下する欠点があり、多すぎるとレジストパターンがフォトマスクの線幅より太くなる欠点がある。

【0085】

光重合開始剤 (C) は 2～15 質量%、好ましくは 5～10 質量%である。光重合開始剤が少なすぎると光感度が低下する欠点があり、多すぎるとレジストパターンがフォトマスクの線幅より太くなる欠点がある。

メルカプト基に対して α 位及び/または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を 2 個以上有するチオール化合物 (D) は 2～15 質量%、好ま

しくは5～10質量%である。チオール化合物の割合が少なすぎると光感度が低下する欠点があり、多すぎるとレジストパターンがフォトマスクの線幅より太くなる欠点がある。

【0086】

黒色系顔料(F)は40～70質量%、好ましくは45～65質量%である。黒色系顔料が少なすぎると遮光性が低下する欠点があり、多すぎると光感度が低下したり、基板との接着性が低下する欠点がある。

【0087】

(9) 製造方法

本発明の感光性組成物は、カルボキシル基を有するバインダー樹脂(A)、有機溶剤(E)、黒色系顔料(F)、必要に応じて顔料分散剤を混合・プレミキシングした後に分散処理を行い、さらにエチレン性不飽和基を有する化合物(B)、光重合開始剤(C)、メルカプト基に対して α 位及び/または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を2個以上有するチオール化合物(D)を混合・溶解することにより製造することができる。

【0088】

分散処理を行うための分散機としては、2本ロールミル、3本ロールミル等のロールミル、ボールミル、振動ボールミル等のボールミル、ペイントコンディショナー、連続ディスク型ビーズミル、連続アニュラー型ビーズミル等のビーズミルが挙げられるが、短時間で粉碎・分散できること、分散後の粒子径分布シャープなこと、粉碎・分散中の温度制御が容易で分散液の変質を抑制できることから、特に連続アニュラー型ビーズミルが好ましい。

【0089】

連続アニュラー型ビーズミルは、材料の導入口と排出口があるベッセル(円筒体)にビーズを攪拌するための溝がつけられたローター(回転体)が差し込まれた構造をしている。このベッセルとローターにより構成された二重円筒の間隙部において、ローターの回転にてビーズに運動を与え、粉碎、せん断、磨砕を行い、効率よく黒色系顔料を粉碎・分散することができる。試料はベッセルの端部より導入されて微粒子化され、導入部の反対側より排出され、必要な粒度分布が得

られるまでこの処理は繰り返される。試料がベッセル内で実質的に粉碎・分散処理を受けた時間を滞留時間と呼ぶ。

【0090】

そのような連続アニュラー型ビーズミルとしては、(株)井上製作所製のスパイクミル(商品名)、ターボ工業株式会社製のOB-ミル(商品名)等が挙げられる。

【0091】

連続アニュラー型ビーズミルの好ましい分散条件としては以下の通りである。使用するビーズ径(直径)は0.2~1.5mmが好ましく、より好ましくは0.4~1.0mmである。0.2mm未満であるとビーズ1個の重量が小さくなり過ぎるため、ビーズ1個が有する粉碎エネルギーが小さくなり、顔料の粉碎が進まなくなる。1.5mmを越えるとビーズ間の衝突回数が少なくなるので、カーボンブラックの粉碎が短時間で行うことは難しくなる。ビーズの材質はジルコニア、アルミナ等のセラミック、ステンレス等の比重が4以上のものが粉碎効率が高くなるので好ましい。

【0092】

ローターの周速は5~20m/秒が好ましく、さらに好ましくは8~15m/秒である。5m/秒未満では十分な顔料の粉碎・分散ができなくなる。20m/秒を越えると、摩擦熱により顔料分散液の温度が上がりすぎ、増粘等の変質が起こるので好ましくない。

【0093】

分散時の温度は10~60℃の範囲が好ましく、より好ましくは室温~50℃である。10℃未満では結露により大気中の水分が分散液に混入してしまうので好ましくない。また60℃を越えると増粘等の変質が起こるので好ましくない。

滞留時間は1~30分が好ましく、より好ましくは3~20分である。1分より短くなると粉碎・分散処理が不十分となり、30分を越えると分散液の変質が起こり増粘する。

【0094】

(10) カラーフィルターの製造方法

本発明のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト組成物を用いたカラーフィルターの製造方法について、ブラックマトリックスレジスト組成物、画素、保護膜をこの順に積層せしめてなる液晶表示素子用カラーフィルターを例にして説明する。

【0095】

本発明のカラーフィルターブラックマトリックスレジスト組成物を透明基板上に塗布する。次に溶剤をオープン等で乾燥した後、フォトリソグラフィにより露光、現像してブラックマトリックスパターンを形成させた後、ポストベークを行いブラックマトリックスは完成する。

【0096】

ここで、透明基板としては特に限定されるものではなく、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、表面をシリカーコートしたライムソーダガラスなどの無機ガラス類、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルやポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン等、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性プラスチック、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂等の熱硬化性プラスチックのフィルムまたはシートなどが好ましく用いられる。このような透明基板には、表面の接着性等の物性を改良するために、予めコロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤やウレタンポリマー等の各種ポリマーの薄膜処理等を行うこともできる。

【0097】

塗布方法はディップ塗布、ロールコーター、ワイヤーバー、フローコーター、ダイコーター、スプレー塗布の他に、スピナーなどの回転塗布法が好適に用いられる。

【0098】

溶剤の乾燥はホットプレート、IRオープン、コンベクションオープン等の乾燥装置で溶剤を乾燥する。好ましい乾燥条件は40～150℃、乾燥時間は10秒～60分の範囲である。また、真空状態で溶剤を乾燥してもよい。

露光方法は該試料の上に50～200μmの空隙（ギャップ）を設けた後にフォトリソグラフィマスクを置き、該フォトリソグラフィマスクを介して画像露光する。露光に用いる光源と

しては、例えば、キセノンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。特定の照射光の波長のみを使用する場合には光学フィルターを利用することもできる。

【0099】

現像処理は現像液を用い、ディップ、シャワー、パドル法等でレジスト（カラーフィルターブラックマトリックスレジスト組成物またはその硬化物をいう。以下同じ。）の現像を行う。現像液は、未露光部のレジスト膜を溶解させる能力のある溶剤であれば特に制限は受けない。例えばアセトン、塩化メチレン、トリクレン、シクロヘキサノン等の有機溶剤を使用することができる。しかしながら、有機溶剤は環境汚染、人体に対する有害性、火災危険性などを有するものが多いため、このような危険性の無いアルカリ現像液を使用するのが好ましい。このようなアルカリ現像液として、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機のアルカリ剤、あるいはジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化テトラアルキルアンモニウム塩等の有機のアルカリ剤を含有した水溶液が挙げられる。アルカリ現像液には、必要に応じ、界面活性剤、水溶性の有機溶剤、水酸基またはカルボキシル基を有する低分子化合物等を含有させることもできる。特に、界面活性剤は現像性、解像性、地汚れなどに対して改良効果をもつものが多いため添加することが好ましい。

【0100】

現像液用の界面活性剤としては、ナフタレンスルホン酸ナトリウム基、ベンゼンスルホン酸ナトリウム基を有するアニオン性界面活性剤、ポリアルキレンオキシ基を有するノニオン性界面活性剤、テトラアルキルアンモニウム基を有するカチオン性界面活性剤等を挙げることができる。

現像処理方法については特に制限は無いが、通常10～50℃、好ましくは15～45℃の温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法により行われる。

ポストベークは溶剤乾燥と同様の装置を用い、150～300℃の温度範囲で1～120分の範囲で行われる。ポストベークは、熱によりレジスト組成物の硬化反応をより完全なものとするために行う。

【0101】

このようにして得られたブラックマトリックスの膜厚は0.1～1.5 μ m、好ましくは0.2～1.2 μ mの範囲とするのが良く、さらにブラックマトリックスとしての機能を果たすため、それらの膜厚において光学濃度が3以上であることが好ましい。

【0102】

本工程で作成されたブラックマトリックスパターンは、ブラックマトリックス間に20～200 μ m程度の開口部が設けられている。後工程でこのスペースに画素が形成される。

【0103】

次に複数色の画素をブラックマトリックスの開口部に形成する。通常各画素の色は、赤(R)、緑(G)、青(B)の3色であり、顔料、もしくは染料で感光性組成物は着色されている。まず感光性着色組成物をブラックマトリックスパターンがのっている透明基板上に塗布する。次に溶剤をオープン等で乾燥することによって、ブラックマトリックス上に第1色目の着色層が全面にわたって形成される。通常カラーフィルターは複数色の画素からなるので、不必要な部分をフォトリソグラフィ法で除去し、所望の第1色目の画素パターンを形成する。画素膜厚としては、0.5～3 μ m程度である。これを必要な色の数だけ繰り返し、複数の色からなる画素を形成し、カラーフィルターを製造する。各画素を形成する工程に用いる装置、薬剤はブラックマトリックスを形成する場合と同じあることが好ましいが、もちろん異なってもなんら差し支えない。

【0104】

この後、必要に応じて保護膜を積層する。保護膜としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂などがあり、特に限定はされない。

【0105】

またこれ以外にも予め透明基板上にパターン化された画素を形成した後、透明基板の反対側（裏面）にブラックマトリックスレジスト組成物を塗布して、透明基板側（表面）から露光し、画素をマスクとして用いて画素間にブラックマトリックスを形成する方法、いわゆる裏面露光方式などがある。

最後に必要に応じてITO（インジウム-スズ酸化物）透明電極の積層及びパターニングを一般的な方法により行うことができる。

【0106】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明は実施例により何ら制限されるものではない。例中、部は質量部、%は質量%をそれぞれ示す。また、調製した感光性組成物を便宜上レジストと呼ぶ。

【0107】

合成例1：カルボキシル基を有するアクリル系共重合体（AP-1）の合成

滴下漏斗、温度計、冷却管、攪拌機を装着した4つ口フラスコにメタクリル酸（MA）37.5質量部、メタクリル酸メチル（MMA）19.0質量部、メタクリル酸n-ブチル（BMA）18.5質量部、2-メルカプトエタノール 0.75質量部、プロピレングリコールメチルエーテル（PGM）225.0質量部を仕込み、1時間4つ口フラスコ内を窒素置換した。さらにオイルバスで90℃まで加温した後、MA 37.5質量部、MMA 19.0質量部、BMA 18.5質量部、2-メルカプトエタノール 0.75質量部、PGM 225.0質量部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）3.2質量部の混合液を1時間かけて滴下した。3時間重合を行った後100℃まで加熱し、AIBN 1.0質量部とプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（PMA）15.0質量部の混合液を加えさらに1.5時間重合を行った後放冷した。その後4つ口フラスコ内を空気置換し、グルシジルメタクリレート（GMA）61.5質量部、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド（TBAB）3.6質量部、メトキノン 0.15質量部を加え、80℃で8時間反応を行い、アクリル共重合体のカルボキシル基にGMAを付加させた。得られたGMA付加アクリル共重合体をAP-1とした。AP-1の固形分濃度は30.5%、固形分酸価は116mg KOH/g、GPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均

分子量は14,000であった。

【0108】

合成例2：カルボキシル基を有するアクリル系共重合体（AP-2）の合成

滴下漏斗、温度計、冷却管、攪拌機を装着した4つ口フラスコにMA 17.5質量部、MMA 30.0質量部、ベンジルメタクリレート（BzMA） 7.5質量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA） 20.0質量部、2-メルカプトエタノール 0.75質量部、PMA 225.0質量部を仕込み、1時間4つ口フラスコ内を窒素置換した。さらにオイルバスで90℃まで加温した後、MA 17.5質量部、MMA 30.0質量部、BzMA 7.5質量部、HEMA 20.0質量部、2-メルカプトエタノール 0.75質量部、PMA 225.0質量部、AIBN 3.2質量部の混合液を1時間かけて滴下した。3時間重合を行った後100℃まで加熱し、AIBN 1.0質量部とPMA 15.0質量部の混合液を加えさらに1.5時間重合を行った後60℃まで温度を下げた。その後4つ口フラスコ内を空気置換し、昭和電工（株）製 2-メタクリロイロキシエチルイソシアネート（MEI） 48.0質量部、ジブチルスズジラウレート 0.15質量部、メトキノン 0.15質量部を加え、60℃で5時間反応を行い、アクリル共重合体の水酸基に付加させた。得られたMEI付加アクリル共重合体をAP-2とした。AP-2の固形分濃度は29.5%、固形分酸価は114mg KOH/g、GPCにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は13,000であった。

【0109】

合成例3：感光性組成物分散剤（DP-1）の合成

環流冷却器、温度計、攪拌機、滴下ロートを装着した4つ口フラスコにシクロヘキサノン 40質量部を入れて、液温を100℃に保温した。窒素雰囲気下で、新中村化学（株）製 NKエステルM-20G（メトキシジエチレングリコールメタクリレート）12質量部、東亜合成化学工業（株）製 マクロモノマーAA-6（メチルメタクリレートマクロモノマー）4質量部、共栄社化学（株）製 ライトエステルDQ-100（ジメチルアミノエチルメタクリレート4級化物）8質量部、共栄社化学（株）製 ライトエステルDM（ジメチルアミノエチルメタクリレート）1.6質量部、n-ドデシルメルカプタン 0.4質量部、AIBN 0

.8質量部、シクロヘキサノン 20 質量部の混合溶液を約 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに AIBN 0.5 質量部を加え、100℃で 2 時間反応させた。得られた共重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量を GPC で測定したところ、20,000 であり、固形分濃度は 40.0% であった。この感光性組成物分散剤を DP-1 とした。

【0110】

合成例 4：光重合開始剤成分「2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-メチルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール(MHABI)」の合成

4, 4'-ジメチルベンジル 27.50 g (115 mmol)、o-クロルベンズアルデヒド 16.25 g (116 mmol)、酢酸アンモニウム 69.45 g (901 mmol)、酢酸 450 g を 1 L 容のナスフラスコに入れ、攪拌しながら 117℃で 5 時間反応した。前記反応液を放冷した後、攪拌している脱イオン水 2 L にゆっくり投入したところ、2-クロロフェニル-4, 5-ビス(4-メチルフェニル)イミダゾールが析出した。その後、2-クロロフェニル-4, 5-ビス(4-メチルフェニル)イミダゾールをろ過水洗後、塩化メチレン 500 g に溶解し、2 L 容の 4 つ口フラスコに仕込み、5~10℃になるよう冷却した。これにフェリシアン化カリウム 117.6 g (357 mmol)、水酸化ナトリウム 44.7 g、脱イオン水 600 g の混合液を 1 時間かけて攪拌しながら加え、さらに室温下で 18 時間反応を行った。前記反応液は脱イオン水で 3 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウム 約 50 g で脱水処理した後、塩化メチレンを減圧下で留去した結果、MHABI の結晶が生じた。MHABI はエタノールより再結晶し、ろ過、乾燥した結果淡黄色結晶として 36.5 g (収率 88.7%) を得ることができた。

【0111】

合成例 5：光重合開始剤成分「1, 2-プロピレングリコールビス(3-メルカプトブチレート)(PGMB)」の合成

1, 2-プロピレングリコール 3.04 g (40 mmol)、3-メルカプトブタン酸 10.57 g (88 mmol)、p-トルエンスルホン酸・1水和物 0.61 g (3.2 mmol)、トルエン 40 g を 100 ml 容ナスフラスコに仕込み、Dean-St

ark装置及び冷却管を装着した。内容物を攪拌しながらオイルバス温度140℃で加熱した。反応開始2時間後にp-トルエンスルホン酸・1水和物を0.61 g (3.2mmol) を添加し、さらに反応開始4時間後にもp-スルホン酸・1水和物0.30 g (1.6mmol) を加えた。さらに1時間反応を行った後、放冷し、10%炭酸水素ナトリウム水溶液100mlで、反応液を中和した。さらに反応液をイオン交換水にて3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて脱水・乾燥を行った。次にトルエンを留去し、残分をシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにかけ、PGMBの精製を行った。シリカゲルはワコーゲルC-200 (和光純薬工業(株)製)を用い、溶出溶媒としてn-ヘキサン/酢酸エチル=6/1 (容積比)を用いた。精製して得られたPGMBは無色透明の液体であり、収量は2.80 g、収率は25%であった。

【0112】

合成例6：光重合開始剤成分「トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート) (TPMB)」の合成

トリメチロールプロパン 2.68 g (20mmol)、3-メルカプトブタン酸 7.57 g (63mmol)、p-トルエンスルホン酸・1水和物 0.23 g (1.2mmol)、トルエン 20 gを100ml容ナスフラスコに仕込み、Dean-Stark装置及び冷却管を装着した。内容物を攪拌しながらオイルバス温度145℃で加熱した。反応開始3時間後に放冷し、5%炭酸水素ナトリウム水溶液50mlで、反応液を中和した。さらに反応液をイオン交換水にて2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて脱水・乾燥を行った。次にトルエンを留去し、残分をシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにかけ、TPMBの精製を行った。シリカゲルはワコーゲルC-200を用い、溶出溶媒としてn-ヘキサン/酢酸エチル=5/1 (容積比)を用いた。精製して得られたTPMBは無色透明の液体であり、収量は5.63 g、収率は64%であった。

【0113】

合成例7：光重合開始剤成分「トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトイソブチレート) (TPMIB)」の合成

トリメチロールプロパン 2.68 g (20mmol)、2-メルカプトイソブタン酸

7.57 g (63 mmol)、p-トルエンスルホン酸・1水和物 0.23 g (1.2 mmol)、トルエン 20 g を 100 ml 容ナスフラスコに仕込み、Dean-Stark 装置及び冷却管を装着した。内容物を攪拌しながら 145℃ に加熱した。反応開始 3 時間後に放冷し、5% 炭酸水素ナトリウム水溶液 50 ml で、反応液を中和した。さらに反応液をイオン交換水にて 2 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムにて脱水・乾燥を行った。次にトルエンを留去し、残分をシリカゲルによるカラムクロマトグラフィーにかけ、TPMB の精製を行った。シリカゲルはワコーゲル C-200 を用い、溶出溶媒として n-ヘキサン/酢酸エチル = 5/1 (容積比) を用いた。精製して得られた TPMB は白色結晶であり、収量は 4.50 g、収率は 51% であった。

【0114】

分散液-1: カーボンブラック分散液の調製

側鎖にアクリロイル基とカルボキシル基を有するアクリル共重合体であるサイクロマー ACA-200 (以下、ACA-200 と略記、ダイセル化学(株)製、固形分濃度 48%, ポリスチレン換算重量平均分子量 19,000, 固形分酸価 116 mg/g) 438 質量部 (固形分 210 質量部)、合成例 3 で得られた共重合体の分散剤 DP-1 210 質量部 (固形分 84 質量部)、カーボンブラック Special Black 250 (デグサ社製) 546 質量部、シクロヘキサノン 3000 質量部を混合した後、ディスパーサーでプレミキシングを行った。さらにこの混合液を連続アニュラー型ビーズミル (商品名スパイクミル 型式 SHG-4 株式会社井上製作所製) で分散を行った。使用したビーズは直径 0.65 mm のジルコニアビーズで、ベッセル内のビーズ充填率は 80 体積% とした。ローターの周速は 12 m/秒、カーボンブラック分散液の吐出量は 1 リットル/分、温度は約 30℃ になるように設定した。カーボンブラック分散液のベッセル内における滞留時間は 6 分 (運転時間 1 時間) とした。上記方法により分散液-1 を得た。

同様の方法で表 1 に示す組成のカーボンブラック分散液-2 ~ 分散液-6 を得た。

【0115】

【表 1】

表 1 : カーボンブラック分散液の配合組成(質量部)

	アクリル 共重合体	分散剤	カーボンブラック	有機溶剤	合計
分散液-1	ACA-200 438 (210)	DP-1 210 (84)	Special Black 250 546 (546)	シクロヘキサノン 3000	4194 (840)
分散液-2	ACA-200 438 (210)	DP-1 210 (84)	Raven 1040 546 (546)	シクロヘキサノン 3000	4194 (840)
分散液-3	ACA-200 438 (210)	DP-1 210 (84)	Raven 1080 546 (546)	シクロヘキサノン 3000	4194 (840)
分散液-4	AP-1 689 (210)	DP-1 210 (84)	Raven 1060 546 (546)	シクロヘキサノン 2750	4195 (840)
分散液-5	AP-1 689 (210)	DP-1 210 (84)	Raven 1080 546 (546)	シクロヘキサノン 2750	4195 (840)
分散液-6	AP-2 712 (210)	DP-1 210 (84)	Raven 1080 546 (546)	シクロヘキサノン 2725	4193 (840)

* ()内は固形分組成

Special Black 250 (デグサ社製) : 一次粒子径 56nm、比表面積 40BET- m^2/g 、
DBP 吸油量 40ml/100g
 Raven 1040 (コロンビヤン・カーボン社製) : 一次粒子径 28nm、比表面積 92BET- m^2/g 、
DBP 吸油量 100ml/100g
 Raven 1060 (コロンビヤン・カーボン社製) : 一次粒子径 30nm、比表面積 66BET- m^2/g 、
DBP 吸油量 50ml/100g
 Raven 1080 (コロンビヤン・カーボン社製) : 一次粒子径 28nm、比表面積 84BET- m^2/g 、
DBP 吸油量 60ml/100g

【0116】

ブラックマトリックスレジストの評価:

以下の試薬を使用した。

- ・エチレン性不飽和基を有する化合物(モノマー) (B)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(以下、DPHAと略記: 東亜合成(株)製)、

- ・光重合開始剤(C)

(1) 4, 4'-ビス(N, N-ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(以下、EMKと略記: 保土谷化学(株)製)、

(2) 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(商品名 Irgacure 907: チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)、

(3) 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン-1 (商品名 Irgacure 369: チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)、

・チオール化合物 (D)

(1) トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート) (以下、TPMPと略記: 淀化学 (株) 製)、

(2) 2-メルカプトベンゾチアゾール (以下、MBTと略記: 東京化成 (株) 製)、

・有機溶剤 (E)

シクロヘキサノン (和光純薬工業 (株) 製)。

【0117】

実施例 1: ブラックマトリックスレジストの調製

分散液 1 (420 質量部, 固形分としてアクリル系共重合体 21.0 質量部、分散剤 8.4 質量部、カーボンブラック 54.6 質量部を含有)、モノマーとしてDPHA (8.4 質量部)、光重合開始剤としてEMK (1.0 質量部)、MHABI (5.0 質量部)、多官能チオール化合物としてTPMB (5.0 質量部)、シクロヘキサノン (150 質量部) を混合し、2 時間攪拌後孔径 $0.8\mu\text{m}$ のフィルター (桐山濾紙 GFP 用) でろ過を行い実施例 1 のブラックマトリックスレジストを調製した。

【0118】

実施例 2 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2:

表 2 に示した組成で、実施例 1 と同様の方法で実施例 2 ~ 6 及び比較例 1 ~ 2 のブラックマトリックスレジスト組成物を調製した。

【0119】

光感度の測定:

実施例 1 ~ 6、比較例 1 ~ 2 のブラックマトリックスレジスト組成物をガラス基板 (大きさ $100 \times 100 \times 1\text{mm}$) に乾燥膜厚が約 $1\mu\text{m}$ になるようにスピコートし、室温で 30 分間放置後、20 分間 70°C で溶剤を乾燥した。予めレジストの膜厚を膜厚計 (株式会社 東京精密製 SURFCOM130A) で測

定してからさらに超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置（ウシオ電機株式会社製 商品名 マルチライト ML-251A/B）で自動的に露光量を段階的に変化させて石英製のフォトマスクを介して光硬化した。露光量は紫外線積算光量計（ウシオ電機（株）製 商品名 UIT-150 受光部 UVD-S365）を用いて測定した。また、用いた石英製フォトマスクにはライン／スペースが5、7、10、30、50、70、100 μm のパターンが形成されたものである。

【0120】

露光されたレジストは、さらに炭酸カリウムを含有するアルカリ現像剤であるデベロッパー9033（シプレイ・ファーマー株式会社製）が0.25%、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.03%を含有する水溶液（25℃）で、所定の時間アルカリ現像した（現像時間は露光前の皮膜がアルカリ現像により、皮膜が完全に溶解した時間（ t_D ）の2.0倍に設定した。本実施例では $t_D=15$ 秒であった。）。アルカリ現像後、水洗、エアスプレーによりガラス基板を乾燥し、残ったレジストの膜厚を測定し、残膜率を計算した。残膜率は以下の式より算出した。露光量を変えて同様の光硬化操作を実施し、露光量と残膜率の関係をプロットしたグラフを作成し、残膜率が飽和に達する露光量を求めた。

【0121】

【数1】

残膜率（%）＝100×（アルカリ現像後膜厚）／（アルカリ現像前膜厚）

【0122】

次に、フォトマスクのライン／スペースが10 μm の部分で形成したレジストの線幅を光学顕微鏡（キーエンス（株）製、VH-Z250）で測定した。上記方法により、アルカリ現像後の残膜率が飽和に達し、フォトマスクの線幅（10 μm ）と同じ線幅になる露光量をブラックマトリックスレジストの光感度とした。結果を表2に示した。

【0123】

解像度の測定:

前記光感度の評価において、各ブラックマトリックスレジストを光感度に相当

する露光量で光硬化、同様の方法でアルカリ現像後、光学顕微鏡で観察し、フォトマスクと同じ線幅が残っている最小線幅をそのブラックマトリックスレジストの解像度とした。結果を表2に示した。

【0124】

OD値（光学濃度：Optical Density）：

実施例1～6、比較例1～2のブラックマトリックスレジスト組成物をガラス基板（大きさ100×100mm）にスピコートし、室温で30分間乾燥後、20分間70℃で溶剤を乾燥した。超高圧水銀ランプで各レジストの光感度に相当する露光量で光硬化後、200℃×30分ポストバークし、得られたレジストが塗布されたガラス基板を用いてOD値を測定した。OD値はOD値既知の標準板で550nmにおける透過率を測定することにより作成された検量線を用いて決定した。結果を表2に示した。

【0125】

保存安定性：

実施例1～6、比較例1～2の調製直後の光感度を前記方法で測定した。また、調製後の試料を室温下4週間、暗所で保存した後の各実施例及び比較例の光感度を測定した。測定結果を表2に示す。

表2から、メルカプト基に対して α 位及び／または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を2個以上有するチオール化合物を使用することにより光感度と保存安定性を両立させることができ、なおかつブラックマトリックスレジストとしての特性を満足することが明らかである。

【0126】

すなわち、単官能チオールでは低感度で、保存安定性も不良であり（比較例2）、また従来の直鎖型チオール（ラウリルメルカプタン、オクタンチオール、 $\text{HSCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 誘導体等）では、高感度化は達成できても、保存安定性の向上は十分に図れないが（比較例1）、 α 位および／または β 位にいわゆる枝分かれの構造を有する本発明に係るチオール化合物を既存の光重合開始剤と組み合わせて感光性組成物に用いることにより（実施例1～6）、高感度を維持、向上させることと保存安定性の向上を両立することができる。

【0127】

ラジカル重合による光硬化では、空気との界面では空気中の酸素による重合阻害のために完全硬化は困難となる。そこで、通常は表面に酸素が触れないようにカバーフィルム等の空気遮断層を設けるか、あるいはアルゴンガスや窒素などの不活性ガス雰囲気下で光硬化を行うが、本発明の感光性組成物は、酸素の有無にかかわらず十分な硬化性を示し、酸素遮断膜を用いないことが望ましいカラーフィルム形成用感光性組成物として好ましく用いることができる。

【0128】

【表2】

表2 : ブラックマトリックスレジストの評価結果

		ブラックマトリックスレジストの組成（質量部）						評価項目				
		カーボン ブラック 分散液	エチレン性 不飽和基 を有する 化合物	光重合開始剤系		チオール 化合物	有機 溶剤 （シクロ ヘキサ ン）	光感度 （mJ/cm ² ）	解像度 （μm）	OD値 （/μm）	保存安定性 （光感度 mJ/cm ² ）	
											調製 直後	室温 4週間 後
実施例	1	分散液1 420.0	DPHA 8.4	EMK 1.0	MHABI 5.0	TPMB 5.0	150.0	40	6	4.2	40	60
	2	分散液2 420.0	DPHA 8.4	EMK 1.0	MHABI 5.0	TPMB 5.0	150.0	100	6	4.0	100	120
	3	分散液3 420.0	DPHA 8.4	EMK 1.0	MHABI 5.0	TPMB 5.0	150.0	80	6	4.2	80	100
	4	分散液4 420.0	DPHA 8.4	EMK 1.0	Irgacure 907 5.0	TPMB 5.0	150.0	80	6	4.2	80	100
	5	分散液5 420.0	DPHA 8.4	Irgacure 369 6.0		PGMB 5.0	150.0	80	6	4.2	100	120
	6	分散液6 420.0	DPHA 8.4	EMK 1.0	MHABI 5.0	TPMIB 10.0	150.0	80	6	4.0	80	80
比較例	1	分散液1 420.0	DPHA 8.4	EMK 1.0	MHABI 5.0	TPMP 5.0	150.0	20	6	4.2	20	300
	2	分散液1 420.0	DPHA 8.4	EMK 1.0	MHABI 5.0	MBT 5.0	150.0	300	20	4.2	300	500 以上

【0129】

【発明の効果】

α 位および/または β 位にいわゆる枝分かれの構造を有する分岐多官能チオール化合物を、既存の光重合開始剤と組み合わせて感光性組成物に用いることによ

り、従来のような直鎖型チオールやメルカプトベンゾチアゾールのような芳香族チオールでは達成できなかった高感度を維持、向上させること及び保存安定性の向上を両立させることが可能となった。このような分岐多官能チオール化合物を含む本発明の感光性組成物は、高精度で遮光率の高いブラックマトリックスレジスト組成物の製造に適しており、特に精細なパターンを形成する現像型レジスト用として好適である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度かつ保存安定性に優れたカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物、及びそれを用いたカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 (1) (A) カルボキシ基を有するバインダー樹脂、(B) エチレン性不飽和基を有する化合物、(C) 光重合開始剤、(D) メルカプト基に対して α 位及び／または β 位の炭素原子が置換基を有するメルカプト基含有基を2個以上有するチオール化合物、及び(E) 有機溶剤を含有するカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物、及び(2) 前記(1)のカラーフィルタブラックマトリックスレジスト用感光性組成物と黒色系顔料(F)を含有するカラーフィルタブラックマトリックスレジスト組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-364274
受付番号	50201904639
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 14 年 12 月 24 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 13 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第二ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町 2 丁目 2 番 6 号 堀口 第 2 ビル 7 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

次頁無

特願 2002-364274

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名

昭和電工株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.